


**NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY****Publication number:** JP10162823 (A)**Publication date:** 1998-06-19**Inventor(s):** KAWAKAMI AKIRA; NAGAI TATSU**Applicant(s):** HITACHI MAXELL**Classification:****- international:** *H01M4/38; H01M4/02; H01M10/40; H01M4/38; H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/38; H01M4/02; H01M10/40***- European:****Application number:** JP19960334764 19961129**Priority number(s):** JP19960334764 19961129**Also published as:** JP3640227 (B2)**Abstract of JP 10162823 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a non-aqueous secondary battery of a high capacity, which is excellent in cycle characteristics. **SOLUTION:** In a non-aqueous secondary battery having a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, the negative electrode is made of a silicon alloy or a tin alloy. The silicon alloy is preferably an alloy of Si and Fe or Si and Ni, wherein the content of Si in the silicon alloy is preferably 50mol% or more. The tin alloy is preferably an alloy of Sn and Fe or Sn and Ni, wherein the content of Sn in the tin alloy is preferably 50mol% or more.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

## Family list

1 application(s) for: **JP10162823 (A)****1 NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY****Inventor:** KAWAKAMI AKIRA ; NAGAI TATSU**Applicant:** HITACHI MAXELL**EC:****IPC:** *H01M4/38; H01M4/02; H01M10/40; (+6)***Publication info:** JP10162823 (A) — 1998-06-19  
JP3640227 (B2) — 2005-04-20Data supplied from the **esp@ccnet** database — Worldwide

特開平10-162823

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I		
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38	Z
	4/02		4/02	D
	10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-334764	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号	
(22) 出願日	平成8年(1996)11月29日	(72) 発明者	川上 章 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内	
		(72) 発明者	長井 龍 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内	
		(74) 代理人	弁理士 三輪 鐵雄	

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池において、上記負極を、シリコン合金またはスズ合金を用いて作製する。上記シリコン合金としては、S i と F e からなる合金またはS i とN i からなる合金が好ましく、そのシリコン合金中におけるS i の含有比率としては50モル%以上あることが好ましい。また、上記スズ合金としては、S n とF e からなる合金またはS n とN i からなる合金が好ましく、そのスズ合金中におけるS n の含有比率としては50モル%以上であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解質を有する非水二次電池において、上記負極が、シリコン合金またはスズ合金を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 シリコン合金が、SiとFeからなる合金またはSiとNiからなる合金である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 スズ合金が、SnとFeからなる合金またはSnとNiからなる合金である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項4】 シリコン合金のSiの含有比率が50モル%以上ある請求項1または2記載の非水二次電池。

【請求項5】 スズ合金のSnの含有比率が50モル%以上である請求項1または3記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池に代表される非水二次電池は、高容量で、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

【0003】この非水二次電池では、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機溶媒系の電解液が用いられ、負極活性物質としてリチウムまたはリチウム合金が用いられていたが、これらの負極活性物質による場合、高容量化を期待できるが、充電時のリチウムのデンドライト成長により内部短絡を起こしやすく、そのため、電池特性が低下し、また、安全性に欠けるという問題があった。

【0004】そこで、リチウムやリチウム合金に代えて、リチウムイオンをドーパ・脱ドーパすることが可能な活性炭や黒鉛などの炭素材料を負極活性物質として用いることが検討されている（特公平4-24831号公報、特公平5-17669号公報など）。

【0005】上記黒鉛は、炭素原子6個に対して1個のリチウムイオンを捕らえることができ、これを単位体積当たりの容量で示すと830mAh/m<sup>3</sup>に相当する。

【0006】しかし、この黒鉛は、充放電によるリチウムイオンの出入りにより、完全充電(3.72mAh/g



【0007】すなわち、1モルのSiOに対し、6当量のLi<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>（電子）が反応し、活性物質となるSiLi<sub>6</sub>と充放電反応に寄与しないLi<sub>2</sub>Oとが生成する。

【0008】上記式(1)から明らかなように、化成には6当量のLi<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>が必要であるが、そのうち、6当量はLi<sub>2</sub>Oの生成に消費される。従って、活性物質の生成効率は最大で67%にしかない。通常は、第2回目からの充放電で、SiLi<sub>6</sub>が100%利用される

相当のリチウムを含む状態）時には、完全放電（リチウムを含まない状態）時に対して周囲部が約10%拡大し、充電、放電を繰り返すと、この伸び縮みにより結晶が崩壊して特性が劣化する。そのため、黒鉛で500サイクル以上の寿命を得るには、通常250mAh/g（600mAh/m<sup>3</sup>）以下の範囲内で使用しなければならぬという制約があった。

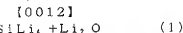
【0007】そして、この黒鉛よりも高容量のものとしては低結晶炭素がある。この低結晶炭素は黒鉛に比べて炭素-炭素間の結合距離が約20%大きいので、リチウムの挿入量を多くすることができ、しかも充放電中に格子間隔の伸び縮みがほとんどないので、サイクル寿命も長くなるものと期待されている。

【0008】しかし、この低結晶炭素は理論上最大1200mAh/g（すなわち、C<sub>2</sub>Liの状態）までの高容量が期待できるものの、現実に関係しているものは約800mAh/gのものである。

【0009】また、高容量化が期待できるとする観点から、リチウム合金（金属間化合物も含む）を負極活性物質として用いることが今なお多く検討されている。その代表的なものとしてLi-Al合金であり、このLi-Al合金では、金属結合したAl-Al骨格をマトリックスとしてLi-Al合金の形成とLi-Al合金からのLiの離脱を行わせることによって充放電が行われるが、その充放電によって結晶格子間隔が伸び縮みするため、充放電を繰り返すと、Li-Al合金が微粉末化して負極の膨潤や電解液の不必要な吸収を引き起こし、特性が劣化するという問題がある。また、このLi-Al合金以外にも、Li-Pb合金、Li-Sb合金などが提案されているが、これらもLi-Al合金と同様の劣化傾向を示す。

【0010】また、合金よりもイオン性が高いMg<sub>2</sub>Sn、Mg<sub>2</sub>SiやSi、Sn、Geなどとし、これらと炭素化合物でも同様の劣化が生じ、高容量で、かつ長寿命の負極材料は得られていない。

【0011】さらに、容量密度を高め、サイクル特性を向上させる目的で金属酸化物を用いる試みもなされている。これは負極の出発原料にSiOやSnOを用いるものである。この初回の化成反応は下記の式(1)のようになる。



ことではないので、初回の充電効率率は50%程度にすぎない。

【0012】化成に使用されるLi<sup>+</sup>は正極のLiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などから供給されるので、上記のように不可逆容量が大きい場合は電池容量が小さくなる。

【0013】

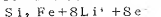
【発明が解決しようとする課題】上記のように、Li-

Al、Li-Pb、 $Mg_2Si(Li_i)$ などは高容量であるが、サイクル特性が悪く、 $SiO$ や $SnO$ などの金属酸化物はサイクル特性が良いが、化成時の不可逆容量が大きく、電池に組んだ時に正極中のリチウムイオンが無駄に使用される。

【0017】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $Si_2Fe$ や $Si_2Ni$ など、シリコン合金の中でもFeやNiなどのLiと合金化しない金属との合金を用いることにより、化成時の正確のリチウムイオンの利用効率を高め、かつサイクル中もFeやNiなどのリチウムと合金を作らない骨格構造を持たせることにより、サイクルに伴っ

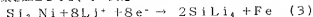


【0022】上記式(2)に示すように、1モルの $Si_2Fe$ に対して8当量の $Li^+$ と $e^-$ が消費され、2モルの $SiLi_4$ と1モルのFeが生成する。電池に有効な活物質は $SiLi_4$ であり、上記式(2)の左辺で消費される8当量の $Li^+$ はすべて活物質の生成のために使われる。

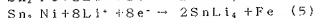
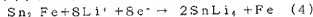
【0023】前記した $SiO$ や $SnO$ などの金属酸化物の場合には使用された $Li^+$ の1/3が充放電反応に寄与しない $Li_2O$ の生成に消費されたのと比べて、本発明の場合には使用された $Li^+$ のすべてが活物質の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上する。

【0024】つぎに、サイクル特性について説明すると、本発明の場合は、マトリックス(骨格)がFeであるため、従来のLi-Al、Li-Pb、 $Mg_2Si$ の時のAlやPb、Mgなどは異なり、Liと合金を作らないので安定である。

【0025】そのため、充放電サイクルにおいて、活物質の $SiLi_4$ が微粉化や凝集を起こしても、その変化



1モルの $Si_2Ni$ に対して8当量の $Li^+$ と $e^-$ が消費され、2モルの $SiLi_4$ と1モルのNiが生成し、 $SiLi_4$ は活物質として作用し、Niは充放電サイクル時のマトリックスとして作用する。そして、この化成反応で消費された8当量の $Li^+$ はすべて活物質( $SiLi_4$ )の生成に使用されて、リチウムイオンの利用率



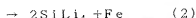
1モルの $Sn_2Fe$ や $Sn_2Ni$ に対して8当量の $Li^+$ と $e^-$ が消費され、2モルの $SiLi_4$ と1モルのFeやNiが生成し、 $SnLi_4$ は活物質として作用し、FeやNiは充放電サイクル時のマトリックスとして作用する。そして、この化成反応で消費された8当量の $Li^+$ はすべて活物質( $SnLi_4$ )の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上し、充放電サイクルにお

て生じる活物質( $SiLi_4$ や $SnLi_4$ など)の微粉化や凝集によるサイクル劣化を防止し、上記目的を達成したものである。

【0019】前記式(1)は $SiLi_4$ が生成する反応であるが、 $Si$ と $Li$ との合金の組成は $SiLi_4$ だけではなく、 $SiLi_x$  ( $0 \leq x \leq 5$ )で存在する。説明にあたっては、その代表的な組成の $SiLi_4$ についてのみ例示するが、この $SiLi_4$ 以外にも、上記 $SiLi_x$  ( $0 \leq x \leq 5$ )に属する $SiLi_2$ や $SiLi_1$ なども含む。

【0020】そこで、まず、上記の化成反応について説明する。シリコン合金として $Si_2Fe$ を例に挙げ、その化成反応を示すと、下記の式(2)のようになる。

【0021】



が微小部分にとどまり、電極全体を劣化させることがない。その結果、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0026】

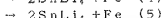
【発明の実施の形態】本発明において、負極に用いるシリコン合金は、 $Si$ とFe、Ni、W、MoなどのLiと合金を作らない金属との合金であり、そのようなシリコン合金の具体例としては、上記例示の $Si_2Fe$ 以外にも、たとえば $Si_2Ni$ 、 $SiFe$ 、 $SiNi$ 、 $SiW$ 、 $SiMo$ などが挙げられる。

【0027】また、スズ合金も、 $Sn$ とFeやNiなどのLiと合金を作らない金属との合金であり、そのようなスズ合金の具体例としては、たとえば $Sn_2Fe$ 、 $Sn_2Ni$ などが挙げられる。

【0028】そして、これらの合金も、前記 $Si_2Fe$ の場合と同様の効果を期待できる。たとえば、 $Si_2Ni$ の場合も、その化成反応は、下記の式(3)のように

が向上し、充放電サイクルにおいてマトリックスとなるNiは、Liと合金を作らないので、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0029】また、 $Sn_2Fe$ や $Sn_2Ni$ などのスズ合金の場合も、その化成反応は、下記の式(4)や式(5)のように、



いてマトリックスとなるFeやNiは、Liと合金を作らないので、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0030】上記のシリコン合金において、 $Si$ は50モル%以上であることが好ましい。これは $Si$ の比率を大きくすることにより反応する $Li$ の量を多くし、容量を大きくすることができるという理由による。また、ス

ズ合金においても、Snは50モル％以上であることが好ましい。これもシリコン合金の場合と同様にSiの比率を大きくすることにより反応するLiの量を多くし、容量を大きくすることができるという理由による。

【0031】本発明において、正極活性物質としては、特に限定されることなく各種のものを使用することができるが、特にリチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物（これらは、通常、それぞれ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などで表すが、これらのLiとCoの比、LiとMnの比、LiとNiの比は化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。

【0032】そして、正極は、上記正極活性物質に、必要に応じて、たとえば、りん（膈）状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエタノールポリマーなどのバインダーを加えて調製した正極合剤を加压成形するか、あるいはさらに溶剤を加えてペースト状にし、それを金属箔（たとえば、アルミニウム箔、チタン箔、白金箔など）などからなる集電体上に塗布、乾燥する工程を経て作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限定されることはない。

【0033】負極は、たとえば、上記シリコン合金またはスズ合金、あるいは、それらの合金と、りん（膈）状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、結着剤との混合物を含んだ電極体を作製し、それを電池に組み込み、電池組立後の第1回目の充電時の化成反応によって作製される。ただし、このような電池内での化成反応を終る方法によることなく、あらかじめ電池外で負極としての状態に仕上げておいてもよい。

そして、この負極の形としては、コイン電池、ボタン形電池の場合は上記組成の負極合剤を加压成形する工程を経て作製したパレット状のものを、円筒型電池や角型電池の場合は上記組成の負極合剤に溶剤などを加えてペースト状に調製し、そのペーストを銅箔やニッケル箔などに塗布し、乾燥する工程を経て作製されるシート状のものを、用いることが多い。ただし、負極の作製方法やその形態などは上記例示に限定されるものではない。

【0034】非水電解質としては、有機溶媒を使用した液状電解質、ポリマー電解質などの固体電解質のいずれも使用することができる。上記の液状電解質、すなわち、電解液としては、たとえば、2-ジメチルキエタン、1、2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1、3-ジエチルキエタン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえば $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{F}_6\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$

$\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などの溶質を単独でまたは2種以上を溶解させて調製した有機溶媒系の電解液が用いられる。

【0035】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0036】実施例1

平均粒径 $15\mu\text{m}$ の $\text{Si}_2\text{Fe}$ 粉末 $100\text{mg}$ を加压成形して、直径 $16\text{mm}$ で厚さ $0.1\text{mm}$ の円盤状に成形したものを負極に用いた。

【0037】正極には平均粒径 $6\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末 $200\text{mg}$ にりん状黒鉛 $10\text{mg}$ とポリテトラフルオロエチレン $10\text{mg}$ とを混合し、加压成形して直径 $16\text{mm}$ で厚さ $1.0\text{mm}$ の円盤状に成形したものをを用いた。

【0038】セパレータとしてはポリエチレン多孔薄膜とポリエチレン不織布とを重ね合わせたものを用い、非水電解質としてはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $1:1$ の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ リットル溶解させて調製した液状電解質、すなわち、有機溶媒系の電解液を用い、前記正極と負極との間に上記セパレータを挟み、正極、セパレータ、負極を押さえ、上記電解液中で $3\text{mA}$ で $20$ 時間充電を行い、以後、放電は $3\text{mA}$ で $3.0\text{V}$ まで、充電は $3\text{mA}$ で $4.2\text{V}$ までの定電流充電を繰り返した。

【0039】比較例1

実施例1で用いた $\text{Si}_2\text{Fe}$ に代えて $\text{Si}$ 粉末 $50\text{mg}$ を加压成形して直径 $16\text{mm}$ で厚さ $0.1\text{mm}$ の円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製し、実施例1と同様の条件で充電を行った。

【0040】比較例2

実施例1で用いた $\text{Si}_2\text{Fe}$ に代えて $\text{SiO}_2$ 粉末 $100\text{mg}$ を加压成形して直径 $16\text{mm}$ で、厚さ $0.2\text{mm}$ の円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製し、実施例1と同様の条件で充電を行った。

【0041】上記実施例1と比較例1～2の電池の初回の充電と初回の放電の様子を図1に示す。また、上記実施例1と比較例1～2の電池のサイクル特性を図2に示す。

【0042】図1に示すように、実施例1は初回の放電で約 $60\text{mAh}$ の電気量が充電され、初回の放電で約 $60\text{mAh}$ の電気量が取り出せる。2回目以降も、図2に示すように充電量は約 $60\text{mAh}$ で安定なサイクル特性を示し、サイクル特性が優れていた。

【0043】これに対して、比較例1は初回の充電量が約 $60\text{mAh}$ で実施例1とはほぼ同じであるが、放電量は約 $40\text{mAh}$ と少なくなり、以後サイクルを繰り返す

と、図2に示すように容量が極端に少なくなる。これは、負極中で $\text{SiLi}_2$ が微粉化して行くためであると考えられる。

【0044】また、比較例2は初回の充電量が約60mAhで実施例1とほぼ同じであるが、初回の放電量は約40mAhで実施例1の約60mAhに比べて少なかった。ただし、2回目以降は、図2に示すように充放電量が約40mAhで安定していた。比較例1の場合は $\text{SiLi}_2$ の微粉化でサイクル劣化が起こったが、比較例2の場合は初回の充電で $\text{Li}_2\text{O}$ が生成し、この $\text{Li}_2\text{O}$ がサイクル特性に良い影響を与え、サイクル劣化を抑制したことによるものと推定される。

【0045】上記のように、実施例1が高容量であったのは、初回の充電で $\text{SiLi}_2$ とFeが生成し、Feの生成に電気を使わなくてよいため、約60mAhを充電することができ、かつ約60mAhを放電することがで

きたものと推定される。

【0046】また、実施例1のサイクル劣化が生じなかったのは、比較例2において生成した $\text{Li}_2\text{O}$ の作用をFeが行い、 $\text{SiLi}_2$ が微粉化しても、電池の充放電特性に悪影響が及ぶのを防止したためであると考えられる。

【0047】

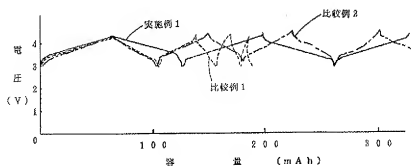
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1と比較例1～2の電池の初回の充放電挙動を示す図である。

【図2】実施例1と比較例1～2の電池のサイクル特性を示す図である。

【図1】



【図2】

